

⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭52-144098

⑤Int. Cl.
C 08 G 65/44

識別記号

②日本分類
26(5) H 41

厅内整理番号
7133-45

③公開 昭和52年(1977)12月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ポリフェニレンエーテル共重合体の製法

- ①特願 昭51-59999
②出願 昭51(1976)5月26日
③発明者 外山邦雄
川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会社内
同 小林真
川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会社内
同 今村健夫
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内

④発明者 伊澤樹一
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内

中西敦男
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内

⑤出願人 旭ダウ株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目1

番2号

⑥代理人 弁理士 三宅正夫

明細書

1. 発明の名称

ポリフェニレンエーテル共重合体の製法

2. 特許請求の範囲

フェノール類を触媒の存在下に、酸素ガスを含む気体により液化重合せしめてポリフェニレンエーテル共重合体を製造する方法において、

単量体成分として、

a. 2,6-ジメチルフェノールと、

b. 2-置換フェノール類及び/又は

c. 3-置換フェノール類と、及び

d. 4-置換フェノール類と

よりなり、aが97~90質量%及び(b+c+d)
が3~10質量%の割合で含まれ、b+c/d(重量比)
が0.4~2であり、かつ、c/d(重量比)
が1.5以下である組成を有する単量体混合物を、
液体として前記単量体混合物及び生成ポリフェニ
レンエーテル共重合体を溶解する1種以上の液体
又は混合液体を用いて、共重合反応せしめること
を特徴とする新規な、熱可塑性ポリフェニレンエ

ーテル共重合体の製造方法。

(1) a~dの全てを含み、aが94~90質量%
であり、(b+c+d)が6~10質量%である単量
体混合物を用いる特許請求の範囲(I)記載の方法。

(2) dがオルソタレゾール、cがメタタレゾール、
bがパラタレゾールである特許請求の範囲(I)又は
(2)に記載の方法。

(4) 得られるポリフェニレンエーテル共重合体の
固有粘度[η]が、0.35~0.6である特許請求の
範囲(I)~(3)のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2,6-ジメチルフェノールと2-
置換フェノール類及び、又は3-置換フェノール
類と4-置換フェノール類を共重合せしめるポリ
フェニレンエーテル共重合体の製造に関する。更
に詳しくは、フェノール類を触媒存在下に、酸素
ガスを含む気体により液化重合せしめるに際し、
フェノール類として、2,6-ジメチルフェノー
ルと、2-置換フェノール類及び/又は3-置換
フェノール類と、及び4-置換フェノール類とを

用い、液体として单量体混合物及びポリフエニレンエーテル共重合体を溶解する！種又はそれ以上の混合液体を用いて、溶液重合法によつて共重合反応をしめて所期を熱可塑性ポリフエニレンエーテル共重合体の製造方法に適するものである。

ポリフエニレンエーテルは、良好な熱的性質、機械的性質及び、電気的性質の優秀さ、耐アルカリ性、耐酸性、耐熱水性などの優れた化学的性質等の高性能を有する熱可塑性プラスチクスとして、近年注目を集めている樹脂である。

しかしながら、ポリフエニレンエーテル樹脂はガラス転移温度が低いこととも関連して、従来の熱可塑性樹脂に比較して成形加工性に劣るという欠点を有している。この欠点を改善することは、この樹脂の実用的有用性を本質的に向上せしめるものである。これらに関する技術としては、ポリマー・ブレンドによる方法（例えば、米特許 3,583,435 号、3,472,810 号）、可塑剤の添加による方法（例えば、特公昭 49-17022 号）等が多く開示されている。また、ポリフエ

特公昭 52-144093(2)
ニレンエーテル自身の改質方法としては、分子量分布を広くする方法（特公昭 45-25992 号、特公昭 46-7710 号）、共重合による改質方法（特公昭 50-117897 号）等の技術が開示されているにすぎない。

従来、ポリフエニレンエーテルは、2,6-ジ置換フェノール、特に、2,6-ジメチルフェノールを原料に用い、触媒の存在下に、酸素ガスを含む気体により液化重合することにより製造する方法が一般的に知られている。この際、原料として使用する 2,6-ジ置換フェノールは高純度のものが必须とされていた。原料に含まれている他のフェノール類は製造されるポリフエニレンエーテルの分子量を低下させたり、或いは、ゲル状不溶性重合体を生成させ好しくないとされている。

これらに関する技術は、特公昭 36-18692 号、特公昭 45-33908 号、米特許 3,506,875 号、特公昭 50-22097 号、特公昭 51-1739 号、特公昭 50-150796 号、などにすでに多くの技術及び知見が開示され

ている。

例えば、特公昭 36-18692 号に於ては、原料フェノール類がオルソ位及び、パラ位ともに反応性を有するフェノール類より生成するポリフエニレンエーテルは 3 次元構造を有するゲル状重合体となることが記載されている。

また、特公昭 45-33908 号に於ては、フェノール類として、2,6-ジ置換フェノール類を加えて、パラ位にアルキル基等の置換基を有するフェノール類を用いる場合には、その添加量によつて得られるポリフエニレンエーテルの分子量は極めて大幅に低下し、その効果を利用して分子量の調節が可能であることが記載されている。

特公昭 50-22097 号に於ては、2,6-ジメチルフェノールと 2,4-ジメチルフェノールとの共重合体を得る技術が開示されている。2,4-ジメチルフェノールは、従来技術、例えば米特許 3,506,875 号等に開示されている如く、重合反応せしめた場合、低、中分子量ポリマーのみしか生成しないことが知られている。この

様な性質を示す 2,4-ジメチルフェノールを複数なる成分より成る触媒を用いることによつて、2,6-ジメチルフェノールとの共重合を可能にし、直鎖状共重合体が得られている。

また、特公昭 51-1759 号に於ては、フェノール類として、2,6-ジメチルフェノールに対し、1~5 倍量の位のフェノール類を含む工業的に得られる 2,6-ジメチルフェノールを用いて重合反応せしめる場合には、高純度 2,6-ジメチルフェノールを混合せしめて得られるポリフエニレンエーテルに対し、低分子量ポリフエニレンエーテルしか得られない。

これに対し、重合反応過程中に、特定の分子量に到達した段階でポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレンエーテル)のみを取り出し、次で新たに、溶剤及び触媒を添加して重合反応を継続し、高分子量ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレンエーテル)を得る技術が開示されている。更に、前記特公昭 51-1759 号の明細書の記載によれば、工業的に入手し得る天然及び合成 2,

特開昭52-144698(3)

前に到達する過程に於て、工業的に入手し得る天然及び合成した1～5重量の他種フエノール性不純物と反応することは殆んどなく、高分子量のポリマーを形成し、1～5重量のフエノール性不純物は非常に低分子量のポリマーを形成する。また、これらの原料を重合反応せしめ、重合体の(%)が0.348/gを超えるとフエノール性不純物からの重合体の割りかが2,6-ジメタルフエノールからの重合体分子中に混入し始め、分子量に影響を与える分子量を低下させることが記述されている。即ち、工業的に入手し得る天然及び合成2,6-ジメタルフエノール中に含まれる1～5重量のフエノール性不純物は、2,6-ジメタルフエノールと重合体の有効成分としては共存せしないとされている。また、1～5重量の他のフエノール性不純物を含む工業的に得られる2,6-ジメタルフエノールを用いて直接重合反応した場合の反応性、得られる重合体についても明確書中に記述されている。この点に關し、本発明者等は、本發

本発明者等は、かかる状況のもとに、新しい重合体を合成する技術を研究すると共に、ポリマーの成形加工性を改善する目的で、試験研究及び評価を進めた。その結果、驚くべきことには、2,6-ジメタルフエノールが2,7～7.0重量含まれ、2-置換フエノール類及び/又は3-置換フエノール類と、及び4-置換フエノール類との合

計が3～10重量含まれ、2-置換フエノール類と3-置換フエノール類の和/4-置換フエノール類の重量比が0.4～2で、2-置換フエノール類/4-置換フエノール類の重量比が1.5以下である特定の単量体混合物を、媒体として自己単量体混合物及びポリフエニレンエーテル共重合体を溶解する1種又はそれ以上の混合液体を用いて重合反応せしめることによつて、2,6-ジメタルフエノールに対し、2-置換フエノール、3-置換フエノール、4-置換フエノールが重合体の有効成分として多量に共重合し、三成分以上の成分より成るゲル状重合体を含まない高分子量ポリフエニレンエーテル共重合体が合成し得ると共に、これらの多元共重合体は優れた弾性を有することを見い出した。

本発明に當り、2-置換フエノール類とは、オルソクレゾール、2,3-ジメタルフエノール、2,5-ジメタルフエノール、2,3,5-トリメタルフエノールより選ばれた1種又は2種以上のテエノール類を示す。また、3-置換フエノ-

ル類とは、メタクレゾール、3,5-ジメタルフエノールより選ばれた1種又は2種のフエノ-3-甲酸類を示す。また、4-置換フエノール類とは、パラクレゾール、2,4-ジメタルフエノール、3,4-ジメタルフエノール、2,4,6-トリメタルフエノール、2,3,4,6-テトラメタルフエノールより選ばれた1種又は2種以上のフエノール類を示す。

本発明に當り高分子量ポリフエニレンエーテルとは、本発明の単量体フエノール類の構成及び組成の範囲に於ては、熱的性質、機械的性質が一定の水準に達する固有粘度が0.3548/g(25℃, CHCl₃中で測定)であるもの、好ましくは0.4048/g以上であるものを意味する。固有粘度の上限は特に規定されないが好ましくは0.8以下である。

本発明の方底に於て用いられる2-置換フエノール類と2,6-ジメタルフエノールとを共重合反応せしめた場合には、2-置換フエノール類の添加量及び得られる共重合体の分子量にもよるが、ゲル状共重合体を生成することが知られている。

特開昭52-144092(4)

多量に重合体の有効成分として共重させしめることは出来ない。

本発明者は高くべきことには、2,6-ジメチルフェノールとそれそれを単独で共重合反応せしめると、各々固記の様な欠点を持つ2-置換フェノール類及び4-置換フェノール類を、特定の重量比関係で共に用いて2,6-ジメチルフェノールを共重合反応せしめることによつて、2-置換フェノール類、4-置換フェノール類に起因する各々の欠点が克服され、共重合反応が好適に進行するとともに、得られる3成分より成るゲル状重合体を含まない低分子量ポリフェニレンエーテル共重合体は極めて優れた弾性を有する共重合体であることを見い出した。不発明の方法の如く、2-置換フェノールと4-置換フェノールが従来使用可能であつた量よりも多量に重合体の有効成分として2,6-ジメチルフェノールと共重せすることは、2,6-ジメチルフェノールに対する2-置換フェノールと4-置換フェノールの相乗効果によるものである。また、この知見は、2,6-

例えば、オルソクレゾールを用いた場合、[v]が0.4048/g(25℃、クロロホルム)以上のポリマーを得ようとするならば、総加量が2,6-ジメチルフェノールに対し1重量%を超えるとゲル状共重合体が生成し熱可塑性重合体は得られない。この様に、これらのフェノール類を多量に重合体の有効成分として共重合することは出来ない。このようなゲル状重合体は熱可塑性がなく成形加工材料としては全く使用出来ない。また、このようなゲル状重合体は一部生成した場合にも、成形加工性を低下せしめ好ましくない。

一方、4-置換フェノール類と2,6-ジメチルフェノールと共重合反応せしめた場合には、その総加量にもよるが、得られる共重合体の分子量を大幅に低下せしめるとが知られている。例えば、2,4,6-トリメチルフェノールを2,6-ジメチルフェノールに対して、2重量%以上添加した場合には、成形材料として実質的に使用可能な低分子量ポリフェニレンエーテル共重合体は得られない。この様に、これらのフェノール類を

ジメチルフェノールとの共重合反応において、2-置換フェノール類と類似の挙動を示す3-置換フェノール類にも応用出来、特に、3-置換フェノール類を用いる場合には、2-置換フェノール類に比較し、広い組成範囲でゲル状重合体を含まない低分子量ポリフェニレンエーテル共重合体を製造し得ることを見い出した。

不発明の方法によつて得られる新規なポリフェニレンエーテル共重合体は、高分解能熱微量共場スペクトルにより共重合体であることが確認される。また、ポリマーの熱的特徴、溶離特性、分子量分布の測定などによつて、従来公知のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)とは異つた性質を示すポリマーであることが確認される。即ち、本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、従来公知の同一固有粘度を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)に比較し、軟化温度が3~10℃低い新規な共重合体でもること及び分子構造を有するポリマーで、かつ、分子量分布が

極めて広いことが特徴的である。これらの特徴を有する本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、成形材料として従来公知のポリフェニレンエーテル又は共重合体では達成出来なかつた成形加工性を達成し、実用上極めて有用な重合体である。このことは、新しい知見に着目して本発明の方法の意義を実に示めるものである。

本発明の方法は、単量体として、2,6-ジメチルフェノール9.7~9.0重量%に対し、2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類と、及び4-置換フェノール類との合計が3~1.0重量%で、2-置換フェノール類と3-置換フェノール類の/又は4-置換フェノール類の重量比が0.4~2でかつ、2-置換フェノール類/4-置換フェノール類の重量比が1.5以下である單量体混合物を用いる場合に達成される。2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類と、及び4-置換フェノール類との合計が3重量%未満の場合には、成形加工性を向上せしめるという

特許第52-144098(5)
ール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エテレンジリコール、プロピレンジリコール等を生成するポリフェニレンエーテル共重合体が析出沈澱しない程度添加することはさしつかえない。

本発明の方法を実施するに當つて用いられる触媒は、2, 6-ジメチルフェノールの酸化還元混合反応に用いられる公知の触媒が使用出来る。具体的な例としては、塩化マンガン-エタノールアミン、酢酸マンガン-エテレンジアミン等のマンガン塩類を第1級アミン類より成る触媒、塩化マンガン-ジエタノールアミン、酢酸マンガン-ジエテレントリアミン等のマンガン塩類と第2級アミン類より成る触媒、マンガン塩類と第3級アミン類より成る触媒、塩化第1鋼-トリメチルアミン、酢酸第1鋼-トリエチルアミン、塩化第1鋼-ビリジンなどの第1鋼塩類と第3級アミン類より成る触媒、塩化第2鋼-ビリジン-水酸化カリウム等の第2鋼塩類と第3級アミン類及びアルカリ金属水酸化物より成る触媒、コバルト塩類と第3級アミン類より成る触媒などがある。

本発明の効果を發揮し得ず、10質量%を超えるとゲル状重合体を生成したり、低分子量ポリフェニレンエーテル共重合体のみしか生成しないため好ましくない。また、2-置換フェノール類及び又は3-置換フェノール類の和/4-置換フェノール類の官能比が0.4未満の場合には、高分子量のポリフェニレンエーテル共重合体が得られず、2を超える場合にはゲル状重合体が生成し好ましくない。また、2-置換フェノール類/4-置換フェノール類の官能比が1.5を超える場合には、ゲル状重合体を生成し好ましくない。

本発明の方法は溶液重合法によつて実施される、この際使用される溶剤は、原料フェノール類及び生成するポリフェニレンエーテル共重合体を溶解し、かつ、原料フェノール類及びその酸化生成物と反応しないものであつて、使用的する触媒の活性を低下せしめない化合物である。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、スマレンなどが挙げられる。但し、触媒の溶解などの目的のために、メタノール、エタノ

また、本発明の方法を実施するに當り、2, 6-ジメチルフェノールと共重合する他のフェノール類、例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 5, 6-ナトラメチルフェノール等を更に添加することはさしつかえない。

また、本発明の方法を実施する際の重合反応は反応温度10~70℃、好ましくは20~60℃の条件に於て酸素ガスを含む気体を導入することにより実施される。

本発明の方法により、成形材料として成形加工性に劣れたり、新規なポリフェニレンエーテル共重合体を得ることができる。また、本発明の方法により原料2, 6-ジメチルフェノール中に、2-置換フェノール類、3-置換フェノール類が混在する場合には、好ましくないゲル状重合体の生成を防止することができる。4-置換フェノール類が混在する場合には、分子量を増大させる方法を併用することができる。更には、フェノールのアルキル化反応等によつて得られる2, 6-ジメチルフェノール類が本発明の組成範囲のものであれば

得難ことなく、また、本発明の組成範囲外のものであれば、本発明の方法で用いるメタル置換フェノール類の一部又は全部を添加して本発明の組成範囲に調合することによつて得難することなく直鎖重合反応に用いることが出来、経済的に有利な方法が提供される。

本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、半透明、成形品、フィルム、織維、樹脂充填体として様々な用途に使用される、また、他の樹脂とポリマー-ブレンドしても広く使用される。メリマー-ブレンドの具体例としては、ポリステレン、ステレン-メチルメタクリレート共重合体等のステレン系樹脂とのブレンド、又は、ゴム弹性ステレン系樹脂、例えば、ブタジエン系ゴム弹性ポリステレン、アクリルゴム弹性ポリステレン、エチレン-プロピレンゴム弹性ポリステレン等とのブレンドがある。また、本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体にステレン等をグラフト反応せしめて更に改良して用いることも出来る。

以下、実験例により、本発明を説明するが、本説明はこれ等により限定されるものではない。実験例に於てもとは重畠を示す。

実験例 1

1 Lガラス反応器に2,6-ジメチルフェノール14.0 g(単量体中2.5 g)、オクレゾール3.8 g(2.5 g)、ロータレゾール2.4 g(1.5 g)、オクレゾール4.8 g(3 g)及び、ヤシレン5.6 g、メタノール40 g及び、塩化第一鋼1.97 g、ビリジン5.6 gを加え、30℃で攪拌しながら、酸素ガスを500 ml/minで導入し、6時間反応させた。

得られた反応生成物を264.0 gのメタノール中に注ぎ込み、ポリフェニレンエーテル共重合体の比摺を得た。

生成したポリフェニレンエーテル共重合体を過剰の塩酸-メタノール、次いでメタノールで洗浄し、減圧乾燥を行ない、ポリフェニレンエーテル共重合体を154.2 gを得た。収率は理論収率に対し98%であつた。

0.19.45/gであつた。

この重合体を250℃、200 ml/minで圧縮成形したところ、冷却時にひび割れし、実用的に使用できる重合体ではなかつた。

比較例に示した如く、2,6-ジメチルフェノールとの共重合反応にて、ロータレゾールのみが存在する場合には、ゲル状重合体を生成し、重合体の重合度からの取り出しを困難にし、プロセス上、問題であるばかりでなく、成形材料として実用に供し得るものでない。

また、オクレゾールのみが存する場合には、低分子量重合体しか得られず、このような重合体は機械的強度が弱く、成形材料として実用に供し得ない。

これに対し、本発明の方法は、この両者の欠点を相互に補い、ゲル状重合体を生まない、高分子量ポリフェニレンエーテル共重合体が得られることが明らかである。

また、比較例-1、2及び実験例-1の重合反応結果の対比から、更に、実験例-1に於て、ボ

特開昭52-144098(6)

このポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度([η])クロロホルムを溶媒に用い、25℃で測定した。以下は同一の方法による)は0.60-0.65であつた。

また、このポリフェニレンエーテル共重合体を5%クロロホルム溶液とし、膜試したところ、ゲル状重合体は含まれていなかつた。

比較例-1

使用單量体として2,6-ジメチルフェノール97.5 g、オクレゾール2.5 gのフェノール類を用いる以外は実験例-1と同一実験方法により、塩化第一鋼反応を行なつたところ、重合液全体がゲル状となり、通常の方法ではポリマーを取り出せなかつた。

比較例-2

使用單量体として2,6-ジメチルフェノール97.0 g、オクレゾール3.0 gのフェノール類を用いる以外は実験例-1と同一実験方法で塩化第一鋼反応及び、重合液の処理を行なつた。

得られた重合体の固有粘度を測定したところ、

リマー収率が用いた2,6-ジメチルフェノールの組成(%)よりも高いことから、オクレゾール及びオクレゾールは2,6-ジメチルフェノールの有効成分として作用していることが明らかである。

更に、通常の方法では、有用な重合体が得られなかつた比較例-1又は比較例-2の單量体混合物に対し、比較例-1に於ては、オクレゾール等の4-置換フェノールを、比較例-2に於ては、レーカレゾール等の2-置換フェノールを添加し、比較例-1の如く、本発明の方法の組成範囲に調合することによつて、單量体混合物を精製することなく、簡単な混合法により、実用上有用な分子量範囲で、かつ、成形加工性の優れた本発明の共重合体が得られることが明らかである。

比較例-3

使用單量体として2,6-ジメチルフェノール95.0 g、オクレゾール3.0 g、オクレゾール1.5 gよりなる組成のフェノール類を用いる以外は実験例-1と同一実験方法で塩化第一鋼反応を

行なつた。

得られた共重合体を 5% タロロホルム溶液とし、観察したところ、ゲル状重合体を含んでいた。

この溶液をガラスフィルターにて通過し、ゲル状重合体を確定したところ、4.2% のゲル状重合体を含んでいた（ゲル状重合体の測定は以下同一方法とする）。

実験例-2～4

使用单體を第1表のような組成のものを用いる以外は実験例-1と同一の実験方法で重合化合反応を行なつた。

また、これらの共重合体の固有粘度、ゲル状重合体の有無及び、Vicat軟化点を測定し、結果を第1表に示した。Vicat軟化点は ASTM-D1525により測定した。

比較のため、7.9.8 g の 2,6-ジメチルフェノールを用い、実験例-1と同一実験方法で固有粘度 0.53 のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を得た。収率は理論収量に対し 9.9% であつた。

ガスを 500 ml/min で導入し、6 時間反応させた。得られた反応副産物を 204.0 g のメタノール中に注ぎ込み、ポリフェニレンエーテル共重合体を得た。

生成したポリフェニレンエーテル共重合体を確認し、塩酸-メタノール、次いでメタノールで洗浄し、脱水乾燥を行ない、ポリフェニレンエーテル共重合体を 153.4 g 得た。収率は理論収量に対し 97.5% であつた。

このポリフェニレンエーテル共重合体にはゲル状重合体は含まれてからず、固有粘度は 0.57 dl/g であつた。

実験例-5～6

使用单體を第2表のような組成のものを用いる以外は実験例-5と同一実験方法で重合化合を行ない、共重合体を得た。

得られた共重合体の固有粘度、ゲル状重合体の有無及び、Vicat軟化点を測定し、第2表の結果を得た。

また、得られた共重合体 50 g をゴム弹性ポリ

特許昭52-144098(7)
このポリマーの Vicat 軟化点を同一の方法で測定し、比較例-4として、第1表に示した。

第1表

実験例	共重合体			(dl/g)	ゲル	Vicat 軟化点 (℃)
	固有粘度 (dl/g)	ゲル %	有無			
2	96.0	2.0	—	2.0	0.53	無 198
3	94.0	2.0	—	4.0	0.47	無 187
4	91.0	3.0	—	6.0	0.40	無 187
比較例 4	99.8	0.2	—	—	0.55	無 196

実験例-5

1 L ガラス反応器に 2,6-ジメチルフェノール 1.56 g (单體体中 9.5%), 0-クレゾール 2.4 g (1.5%), ロータレゾール 4.0 g (2.5%), フーコレゾール 4.8 g (3.0%) 及び、トルエン 5.6 g g、イソプロピルアルコール 6.0 g 及び、硫酸マンガン 1.97 g、ジエチレントリアミン 4.77 g を加え、45℃で搅拌しながら、塩酸

ステレン (商品名、通ダク用、スタイロン 470) 5.0 g を溶解混練した組成物の成形加工性をメルトイング法 (M.I.) で評価した。測定は JIS E 6760、260℃、1.0 mm 間隔で実施した。

その結果も第2表に示した。

第2表より、本発明の方法で得られた共重合体は、成形加工性に優れた成形材料であることが明らかである。

(从 手 留 白)

実験 番号	組成 (%)	分子量分布				結果
		[η]	(45/5)	VINYL 酸化物 (C)	H.I. (M/10%)	
実験例 2,6-ジメチル フェノール	91.5	5.5	2.0	5.0	0.48	無
6	94.0	2.5	0.5	5.0	0.55	無
7	92.0	1.0	2.0	5.0	0.48	無
出発例	99.0	0.2	—	—	0.55	無

特開昭52-144098(8)

また、実験例-7で得たポリフェニレンエーテル共重合体をグルバーミツシヨンクロマトグラフィー(O.P.C.)法により分子量分布を測定した。

比較として、比較例-4で得たポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分子量分布と共に添付図に示した。

本説明の方針によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は従来のポリフェニレンエーテルに比較し、分子量分布が広いことが明らかである。特に、低分子量側及び、高分子量側と共に広くなつている点が特徴である。

比較例-5~6

使用单量体として第3表のような組成のものを用いる以外は実験例-1と同一実験处方で酸化重合を行なつた。

結果は第3表に示した。

実験 番号	組成 (%)	分子量分布				結果
		[η]	(45/5)	VINYL 酸化物 (C)	H.I. (M/10%)	
実験例 2,6-ジメチル フェノール	5.0	1.0	—	アルカリ性合体 (アルカリ性)	—	無
5	93.0	2.0	1.0	—	アルカリ性合体 (アルカリ性)	無
6	94.0	0.5	1.0	5.5	0.14	無
7	95.0	0.5	1.0	5.5	0.10	無
出発例	98.5	0.5	—	—	—	無

第3表により、ヨータレゾールの存在量に対し、0-タレゾール及び、ヨータレゾールの存在量が多い場合には、ゲル状重合体を生成し、好ましくないことが明らかである。

逆に、0-タレゾール及びヨータレゾールの存在量に対し、ヨータレゾールの存在量が多い場合には低分子量の重合体しか得られず、好ましくないことが明らかである。

実験例-7~10

使用单量体として第4表の組成の单量体混合物を用いる以外は実験例-1とすべて同一の実験方法で酸化重合を行ない、共重合体を得た。

結果は第4表に示した。

第4表

実験例	单量体 (%)				[η]	ゲル
	2,6-ジメチル フェノール	0-タレ ゾール	ヨータ レゾール	ヨータ レゾール		
9	94.5	2.0	1.0	2.5	0.66	無
10	94.0	1.5	1.0	3.5	0.48	無

特開昭52-144098-9
第 6 図

実施例-9及び実施例-10は対応する比較例-6及び比較例-8より明らかなく、本発明の単量体組成範囲外の単量体混合物に、実施例-9に於ては、ヨータレゾールを、実施例-10に於ては、ヨータレゾール及びヨータレゾールを各々盛加し、本発明の単量体組成範囲に調合することによつて、ゲル状重合体の生成を防止し、又は、得られる重合体の分子量を増大させ、各々実用上有用な分子量範囲で、成形加工性の優れた本発明の共重合体を考えることが明らかである。

実施例-11～12

触媒を第5表の触媒に変える以外は、実施例-5と同一の条件、方法で成形重合反応を行ない、各々共重合体を得た。

実施例	触 媒		〔%〕	ゲル
	金属塩(%)	アミン類(%)		
11	酢酸マグネシウム (1.97)	エチレンジアミン (28.2)	0.52	無
12	ステアリン酸 マグネシウム (6.50)	アセト酸キシエチル エチレンジアミン (32.5)	0.67	無

実施例-9

使用単量体として2,6-ジメチルフェノール148.0 g (7.5当)、ヨータレゾール5.2 g (2.0当)、ヨータレゾール0.8 g (0.5当)、2,4,6-トリメチルフェノール7.2 g (4.5当)のよう組成の物を用いる以外は実施例-5と同一の触媒方式で硬化重合を行なつた。

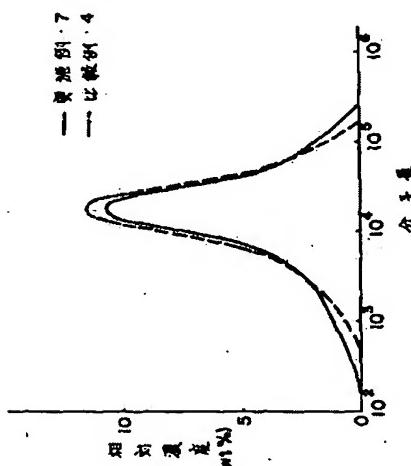
得られたポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度を測定した結果、0.5048 dl/gであつた。

また、この共重合体中にはゲル状重合体は含まれていなかつた。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の方法及び従来技術によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体の分子量分布を示す。

代理人 三名正夫



第 585.18 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 59999 号(特開昭
52-144098 号 昭和 52 年 12 月 1 日
発行 公開特許公報 52-1441 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. C.I.P.	識別記号	序内整理番号
	C08G 65/44	6516-43

手続補正書(日光)

昭和 58 年 3 月 3 日

特許庁長官 若杉和夫謹

I. 事件の表示

昭和 51 年 特 許 願 第 59999 号

2. 発明の名称 ポリフエニシエンエーテル共重合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名(名前) (046) 株式会社

4. 代理人 人平 100

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号
有楽町電気ビル506号室電話(212)7830番
氏名 (5930) 井理士 三宅 正夫

三宅
井理士
正夫

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

別添書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な
説明」の各項。

8. 補正の内容

特許庁

58.3.3

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書 3 頁 4 行の「反応せしめて」を「反応
せしめる」に訂正する。
- (3) 同 3 頁 8 行の「劣れた」を「優れた」に訂正
する。
- (4) 同 5 頁 9 行の「を加えて、」を「に」に訂正
する。
- (5) 同 5 頁 10 行の「フェノール酸を用いる」を
「フェノール酸を加えて用いる」に訂正する。
- (6) 同 10 頁下から 6 行の「0.8 以下」を「0.8
45/9 以下」に訂正する。
- (7) 同 11 頁 2 行の「クロロホルム」の後に「中
で測定」を挿入する。
- (8) 同 11 頁 12 ~ 13 行の「2,6-ジメチルフ
エノールと」を「2,6-ジメチルフェノールと
を」に訂正する。
- (9) 同 14 頁 1 行の「更に」を「更に」に訂正す
る。
- (10) 同 15 頁 4 ~ 5 行の「2-置換フェノール類
及び/又は」を「2-置換フェノールと」に訂

正する。

- (11) 同 1-6 頁 9 ~ 10 行の「マンガン塩酸セ」を
「マンガン塩酸と」に訂正する。
- (12) 同 1-7 頁 11 行の「劣れた」を「優れた」に
訂正する。
- (13) 同 1-8 頁 2 行の「あれば」を「あつても」に
訂正する。
- (14) 同 2-1 頁 11 行の「存する」を「存在する」
に訂正する。
- (15) 同 2-2 頁下から 3 行の「9.8.0」を「9.8.8」
に訂正する。
- (16) 同 3-0 頁部 6 案の 2,6-ジメチルフェノール
の項、実施例 1-0 の項の「9.4.0」を「9.4.8」
に訂正する。
- (17) 同同同様の 2-タレゾールの項、実施例 1-0
の「2.6」を「2.0」に訂正する。
- (18) 同 3-2 頁の第 8 案の下 1 行の「実施例 - 9」
を「実施例 - 1-3」に訂正する。

(58)

昭 58.5.18 発行

特許請求の範囲

(1) フェノール類を触媒の存在下に、酸素ガスを含む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエーテル共重合体を製造する方法において、

単量体成分として、

- a 2,6-ジメチルフェノールと、
- b 2-溴換フェノール類及び/又は
- c 3-溴換フェノール類と、及び
- d 4-溴換フェノール類と

よりなり、aが9.7~9.0質量%及び(b+c+d)が3~1.0質量%の割合で含まれ、b+c+d(重量比)が0.4~2であり、かつ、b+c+d(重量比)が1.5以下である組成を有する単量体混合物を、液体として前記単量体混合物及び生成ポリフェニレンエーテル共重合体を溶解する1種以上の液体又は混合液体を用いて、共重合反応をしめることを特徴とする新規合成可塑性ポリフェニレンエーテル共重合体の製造方法。

(2) a~dの全てを含み、aが9.4~9.0質量%であり、(b+c+d)が6~1.0質量%である単

量体混合物を用いる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) 1がオルソタレゾール、2がメタタレゾール、3がパラタレゾールである特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の方法。

(4) 得られるポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度(η)が、 $0.35\sim0.84/(\text{25℃, CHCl}_3\text{中で測定})$ である特許請求の範囲第(1)~(3)項のいずれか二項に記載の方法。